

SCT-116  
Am'⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>C 03 C 3/11  
21/00

識別記号

庁内整理番号

6570-4G  
B-8017-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 屈折率分布型レンズ用ガラス組成物

89-133956

⑯ 特 願 昭62-291819

⑰ 出 願 昭62(1987)11月20日

⑱ 発 明 者 新 垣 誠 一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 中 田 耕 平 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 長 尾 和 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 友 野 晴 夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 芹 沢 高 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

## 1. 発明の名称

屈折率分布型レンズ用ガラス組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) モル%表示で下記組成よりなるガラスのO<sup>2-</sup>イオンの一部を1~20モル%のF<sup>-</sup>イオンで置換

してある屈折率分布型レンズ用ガラス組成物。

SiO<sub>2</sub> 40~85B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10~25Li<sub>2</sub>O 0~25Na<sub>2</sub>O 0~20K<sub>2</sub>O 0~20Cs<sub>2</sub>O 0~25Tl<sub>2</sub>O 0~25但し Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Cs<sub>2</sub>O + Tl<sub>2</sub>O = 8~35TiO<sub>2</sub> 0~25ZrO<sub>2</sub> 0~10GeO<sub>2</sub> 0~20

MgO 0~20

CaO 0~10

SrO 0~10

BaO 0~10

SnO<sub>2</sub> 0~10

PbO 0~15

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~10As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2(2) モル%表示でLi<sub>2</sub>Oが3~22の組成であること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス  
組成物。(3) モル%表示でCs<sub>2</sub>Oが3~20の組成であること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス  
組成物。(4) モル%表示でTl<sub>2</sub>Oが2~20の組成であること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス  
組成物。(5) ガラスのO<sup>2-</sup>イオンの一部を3~16モル%の  
F<sup>-</sup>イオンで置換してあることを特徴とする特許

請求の範囲第2項記載のガラス組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はガラス組成物、さらに詳しくはイオン交換法による屈折率分布型レンズの製造に適したガラス組成物に関する。

#### (従来の技術)

中心軸から外周面に向けて半径方向にほぼ二乗分布で屈折率が連続的に変化している透明の円柱体はレンズ作用を持っており、屈折率分布型レンズとして良く知られている。この屈折率分布型レンズは、通常その両端面を光軸に垂直な平行平面に研磨して使用される。

そのようなレンズの母レンズは主に光通信用品の構成部材として、また該レンズを多数密接配列したレンズアレイは複写機・ファクシミリの結像素子として広く使用されてきている。

この屈折率分布型レンズを工業的に生産する方法としてイオン交換法が良く知られている。この方法はガラス中にTi、Cs、Liのような1価の陽イ

の色収差をより小さくする方法等が開示されている。また、その他の手段としては、ガラス中に含有させる修飾酸化物の種類またはその量を選定することにより、得られるレンズの内部の色収差を低減させる方法（特開昭57-22139）などがある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上述した手段において解決されるのは、レンズ内部を進む光線に対して生じる色収差の問題のみであった。したがって、レンズの結像位置をレンズの外部に設定する用途（複写機、ファクシミリ等に用いるレンズアレイなど）に用いるレンズの色収差の低減という問題は未だ残されていた。この場合の色収差は、レンズ端面における光の屈折力の波長依存性（屈折効果）により生じ、その色収差の大きさは、母材ガラスの分散性（白色光を七色のスペクトルに分散する傾向）が高い程大きくなる。更には、前述した手段においては、レンズ内部の色収差を低減する目的で母材ガラスに種々の修飾酸化物を導入している

1984年1-133306 (2)

オンを均一に せ、このガラスを例えば硝酸ナトリウム、硝酸カリウムなどのような溶融塩に浸漬して屈折率分布に寄与する1価の陽イオン同士の（例えば $Li^+$ と $Na^+$ ）のイオン交換を行なわせてこれら交換されたイオンの分布に相応した屈折率分布を形成するというものである。

ところが、以上のようにして形成した屈折率分布型レンズは、通常大きな色収差を示し、それが先に述べた種々の用途に利用する場合の障害となることが多い。したがって、従来よりその色収差を低減する目的で種々の検討が行なわれており、またその目的を達成するための種々の手段が開示されている。

それらの手段としては、例えば屈折率分布に關与する陽イオンとして、色収差の生じ難い種類の陽イオンを用いる方法（特開昭58-91044など）がある。これらの従来技術には、具体的には、例えば母材ガラス中に陽イオンとしてTiイオンをあらかじめ含有させる代わりに、LiイオンやCsイオンをあらかじめ含有させて、得られるレンズの内部

が、そのことが形成される屈折率分布型レンズの分散性を高めてしまっている場合もある。具体的には、例えば、特開昭58-91044の特許出願に記載された実施例における屈折率分布型レンズの母材ガラスは、 $TiO_2$ および $PbO$ を各々10モル%近くも含有されており、その母材ガラスより形成された屈折率分布型レンズは、その組成から分散性が高いものであることは明らかである。したがって、そのレンズは、レンズの結像位置をレンズの外部に設定する用途に用いるには好ましくない。

また、以上説明した色収差の問題とは別に、屈折率分布型レンズの製造におけるイオン処理交換時の高温によるガラス表面の損傷や溶融塩槽の損傷などの問題もある。

本発明は、それらの問題点を解決するために成されたものであり、その目的は、その結像位置がレンズの内部である場合も外部である場合も色収差が十分に小さい屈折率分布型レンズを製造でき、かつイオン交換処理時のガラス表面の損傷や溶融塩槽の損傷などが生じにくい屈折率分布型レ

レンズの母材が して有用なガラス組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の上記目的は、1価の陽イオンを含む酸化物成分の合計が8～35モル%、 $\text{SiO}_2$ 成分が40～65モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分が10～25モル%であるガラスで、かつガラス中の酸素イオンの1～20モル%がフッ素イオンで置換されたことを特徴とする屈折率分布型光学素子形成用ガラスにより達成できる。

本発明のガラスは、通常イオンとして存在するフッ素原子を所定の濃度で含有しているので、分散性が低い。したがって、本発明のガラスを母材ガラスとして使用した屈折率分布型レンズは、そのレンズ端面の屈折効果による色収差が生じ難い。更には、フッ素の含有により、そのガラスの網目構造が緩くなるので、イオン交換処理の際のイオンの拡散速度が速くなる。したがって、そのイオン交換処理時間を短縮したり、処理温度を低くすることができる。

まれることを示す。

$\text{SiO}_2$	40～65
$\text{B}_2\text{O}_3$	0～20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10～25
$\text{Li}_2\text{O}$	0～25
$\text{Na}_2\text{O}$	0～20
$\text{K}_2\text{O}$	0～20
$\text{Cs}_2\text{O}$	0～25
$\text{Tl}_2\text{O}$	0～25

(但し  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{Tl}_2\text{O} = 8 \sim 35$ )

$\text{TiO}_2$	0～25
$\text{ZrO}_2$	0～10
$\text{GeO}_2$	0～20
$\text{MgO}$	0～20
$\text{CaO}$	0～10
$\text{SrO}$	0～10
$\text{BaO}$	0～10
$\text{SnO}_2$	0～10
$\text{PbO}$	0～15
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0～10

更に、本発明のガラスは、10～25モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分を含有するので、フッ素イオンの含有量の増加によって生じる失透傾向を抑えることができる。なお、この10～25モル%の範囲で含有される $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分のうちの一部の酸素イオンがフッ素イオンに置換されていてもかまわない。

以上、本発明のガラスの特徴であるフッ素および $\text{Al}_2\text{O}_3$ について、あらかじめ説明したが、本発明のガラスは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の他に $\text{SiO}_2$ およびイオン交換法による屈折率分布に關与する原子を有する酸化物成分、更に必要に応じてその他の種々の成分を含有してもよい。以下、その成分および組成比(モル%)の代表例について詳細に説明する。なお、下記組成中で、各酸化物成分の一つ以上において、その一部をフッ化物で置換して、ガラス中の全酸素イオンの1～20モル%がフッ素に置換されているものとする。例えば、下記表示において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、10～25モル%とある場合、この一部をフッ化物で置換されている場合には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分と、 $\text{AlF}_3$ 成分との和が10～25モル%含

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  0～10

$\text{As}_2\text{O}_3$  0～2

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2

次に、上記各成分について説明する。

$\text{SiO}_2$ はガラスの網目形成の主成分であり、40モル%未満では失透や化学耐久性の低下が起こり、65モル%を越えると屈折率分布形成酸化物や他の酸化物の含有量が制限され十分な屈折率差を得ることができなくなる。また粘性も増大するが、一部 $\text{F}^-$ を含有することにより網目構造が緩くなるので酸化物だけで構成された従来の組成の場合に比べ $\text{SiO}_2$ として含有させうる上限値は大きくなる。

$\text{B}_2\text{O}_3$ はガラスの粘性の調整、或いは溶解性を良くするために20モル%まで含有させることができる。これを越えると粘性の低下と共に失透傾向が増し、化学的耐久性も低下する。望ましくは、ガラス中に導入する $\text{F}^-$ 量に応じて適量を加えればよい。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は本発明の特徴となる成分の一つで、

$F^-$  量の増加によって生じる失透傾向の増大を抑える役割を担っている。 $Al_2O_3$  量はガラス中に導入する  $F^-$  量に従って必要量含有させればよいが、10モル%以上加えることが好ましく、25モル%を上限とする。10モル%未満ではガラスが失透しやすくなり、25モル%以上では粘性の増大とともにガラス溶解に高温を要し、作業性が低下する。また、同時に  $Al_2O_3$  はガラスの化学的耐久性をも向上させる。

$Li_2O$  及び/又は  $Cs_2O$  及び/又は  $Tl_2O$  はいずれも屈折率分布を形成するために含有させる成分の例であり、通常はいずれか1成分のみを含む場合が多い。また、1成分を屈折率分布を形成する主成分とし、他の1種又は2種の成分を屈折率分布を微妙に調整する補助的な成分として用いることもできる。

$Li_2O$  を主成分とする場合はガラス中に3~22モル%含有させる。3モル%未満ではイオン交換による十分な屈折率差を得ることができず、かつ22モル%を越えるとガラスの失透が起こる。また実

同様に  $Tl_2O$  の場合には2モル%以上含まれることが必要であり、20モル%以下であれば揮発量をかなり低く抑えることも可能でありより好ましい。

$Na_2O$  及び  $K_2O$  はイオン交換速度の調整を行なう目的及び1価の陽イオン量の和を調整するためにそれぞれ20モル%まで含有させることができる。特に溶融塩がNa塩である時のガラス組成物中の  $Na_2O$  量及び同様に溶融塩がK塩である時のガラス組成物中の  $K_2O$  量はイオン交換速度の調整に微妙に影響する。

以上の1価の陽イオンを含む酸化物の総和 ( $Li_2O + Na_2O + K_2O + Cs_2O + Tl_2O$ ) は屈折率分布形成成分を適量含み、かつガラスの溶融温度を調整したりイオン交換速度を制御することを考えると最小限8モル%は必要である。また含有量の上限については通常化学的耐久性の低下を考慮して判断するが、本組成には  $Al_2O_3$  を比較的多く含むため最大限35モル%まで含有させることができる。

用的なレン 口角を得るためには通常8モル%以上含まれていることが望ましく、かつ20モル%以下であれば失透が完全に防止できるのでガラス成形の歩留が良くより好ましい。また  $Li^+$  は  $Cs^+$ 、 $Tl^+$  に比べ元素色収差を最も小さくすることのできるイオンであるので  $Li_2O$  を屈折率分布形成の主成分とする場合には色収差の小さいレンズが得られ、かつ本発明の  $F^-$  イオンの導入によりレンズ自体の低分散化をはかれば複写機の等倍縮像系における色収差は大きく改善される。

$Cs_2O$  及び/又は  $Tl_2O$  を屈折率分布形成の主成分とする場合には両者ともに最大25モル%までガラス中に含有させうる。これを越えると前者の場合は失透しやすくなり、後者の場合は揮発による収差が増大し光学用のガラスとして用いることが困難となる。

$Cs_2O$  の場合は  $Li_2O$  同様充分な屈折率差を得るためには3モル%以上含有されていることが必要であり、20モル%以下であれば完全に失透を防止できるのでより好ましい。

$TiO_2$  は屈折率差を大きくとるために必要な成分で最大限25モル%まで含有させることができる。これを越えると失透を生じ易くなる。しかしながら、 $TiO_2$  は屈折率差の増加に寄与するだけでなく同時に分散を増大させる成分であるので必要量のみ含有させることが望ましい。通常  $TiO_2$  の屈折率を増大させる効果は8モル%程度含有させると飽和してくるので10モル%以内で必要な屈折率差及び分散値に応じて適量含有させることが望ましい。

$ZrO_2$  は  $Al_2O_3$  と同様或いはそれ以上にガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有し10モル%を上限として加えることができる。これを越えると失透を生じやすくなる。イオン交換法においては母材ガラスを数百度の溶融塩中に比較的長時間保持するのでガラスの化学的耐久性は作製されたレンズの機械的強度及び屈折率分布の良否に直接反映する重要な要因となる。

$GeO_2$  は屈折率の調整のため20モル%を上限として加えることができる。これを越えると溶解が困

種となる。

$\text{K}_2\text{O}$  は屈折率分布の改良に寄与し、20モル%を上限としてこれを加えることにより屈折率分布が二重分布に近くなり球面収差や色収差の改良に役立つ。20モル%を超えると失透性が増しガラス成形が困難となる。

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  は化学的耐久性を向上させるためそれぞれ10モル%を上限として含有させることができる。これを超えるとイオン交換速度の低下が著しくなりレンズ製造の効率が低下する。

$\text{SnO}_2$  もまた化学的耐久性を向上させるため10モル%を上限として含有させることができる。それを超えると $\text{SnO}_2$  の還元が起こり均質なガラスを得ることが困難となる。また $\text{SnO}_2$  は $\text{ZrO}_2$  と適量混在させることにより上記化学耐久性を一段と向上させる。

$\text{PbO}$  はガラスの失透防止及び屈折率差を大きくとるために15モル%を上限として加えることができる。これを超えると分散が大きくなり、かつイオン交換速度の低下やガラスの変形などの問題を

生じる。

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$  もまた屈折率差を大きくとるためにそれぞれ10モル%を上限として加えることができる。これを超えると失透しやすくなる。

また、ガラスの清澄のために $\text{As}_2\text{O}_3$  及び/又は $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を2モル%を上限として含ませることができる。

本発明では上述した成分の他に屈折率分布型レンズとしての特性を損なわない範囲でガラス安定化剤として次の酸化物を下記の範囲(モル%)で含有させることができる。

$\text{ZnO}$	0 ~ 5	$\text{Rb}_2\text{O}$	0 ~ 5	$\text{La}_2\text{O}_3$	0 ~ 5
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0 ~ 5	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0 ~ 3	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	0 ~ 3
$\text{In}_2\text{O}_3$	0 ~ 3	$\text{CeO}_2$	0 ~ 3	$\text{WO}_3$	0 ~ 3
$\text{P}_2\text{O}_5$	0 ~ 5				

以上説明したガラス構成酸化物の $\text{O}^{2-}$ イオンの一部を $\text{F}^-$ に変える手段としてはいくつかの方法が考えられるが、原料の酸化物或いは炭酸塩、硝酸塩などの一部の代わりに弗化物を導入するのが最も簡便な方法である。

以上説明した本発明のガラス組成物を母材ガラスとして用い、従来より公知のイオン交換法による屈折率分布型レンズの製造方法を実施すれば、特に色収差の小さい良好な特性を有する屈折率分布型レンズを得ることができる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例 1 ~ 4

第1表に示す組成(モル%)のガラスそれぞれを約8kg得られるように各種原料を用いてバッチを調整し、これを充分混合した後3gの白金ルツボを用いて1350℃で2時間溶解し、キャスト、急冷してカレットを作製した。次に、カレットを同じく3gの白金ルツボに投入し、1300℃で3時間保持し適宜攪拌を加えながら再溶解させた後ブロック状にキャストして均質で泡・脈理のないガラスブロックを得た。このガラスブロックから直径20mm、長さ200mmのガラス丸棒を切り出した後この丸棒をガラス延伸炉を用いて延伸し、直径

1.2mmのガラス棒試料を得た。

またガラスブロックの一部を切り出しプリズム試料を作製してスペクトロメータによる屈折率( $n_d$ )の測定及びアッペ数( $v_d$ )の算出を行った。同時にアリザリン-ランタン-コンプレクソン吸光光度法により含有フッ素量の定量分析も行なった。測定した $n_d$ 、 $v_d$ 、 $\text{F}^-$ イオン量を第1表に示す。

また前記直径1.2mmのガラス棒のイオン交換を $\text{NaNO}_3$  溶融塩中で種々の条件を変えて行ない、第1表中の処理条件(イオン交換温度、時間)の時に作製されたレンズの色収差( $\Delta P/P$ ) $\times 10^3$ は最小となった。なおPはd線におけるレンズ内の蛇行光線の一周期の長さを、 $\Delta P$ はC線、F線における一周期の長さの差を表わしている。

また、次に第1表で得られたレンズ各々を複写機の等倍縮像系に用いるため0.8ピッチのレンズ長に切断研磨した後F線、d線、C線でそれぞれ物体と像面との距離(共役長： $T_c$ 長)を測定し、( $\Delta T_c/T_c$ ) $\times 10^3$ の値を算出した。な

